

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-359925

(43)Date of publication of application : 24.12.2004

(51)Int.Cl.

C08G 65/48  
 C08J 5/22  
 H01M 8/02  
 H01M 8/10  
 // C08L 71:00

(21)Application number : 2003-207951

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 19.08.2003

(72)Inventor : ISHIKAWA JUNICHI  
 ONOMI TAKEHIKO  
 FUJIYAMA SATOKO  
 TORIIDA MASAHIRO  
 TAKEDA KOJI  
 KUROKI TAKASHI  
 TAMAI MASAJI

(30)Priority

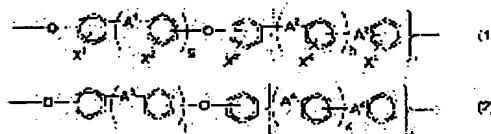
Priority number : 2003102682    Priority date : 07.04.2003    Priority country : JP

## (54) PROTON CONDUCTIVE BLOCK COPOLYMER AND PROTON CONDUCTIVE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a proton conductive block copolymer and a proton conductive film for a fuel battery, having water resistance, low water-absorbing properties, reduced methanol permeability, and high proton conductivity.

SOLUTION: The block copolymer has a block of general formula (1) and a block of general formula (2). In formulas (1) and (2), at least one of X1 to X5 is a protonic acid group and the other are each H or a protonic acid group; A1 to A4 are each a direct bonding, -CH2-, -C(CH3)2-, -C(CF3)2-, -O-, -SO2-, or -CO-; g, h, i, j, k, and l are each 0 or 1; the hydrogen atom on the aromatic ring is hydrogen, or -CmH2m+1 wherein m is an integer of 1 to 10, -Cl, -F, -CF3, or -CN.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-359925

(P2004-359925A)

(43) 公開日 平成16年12月24日(2004.12.24)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C08G 65/48

C08J 5/22

H01M 8/02

H01M 8/10

// C08L 71:00

F I

C08G 65/48

C08J 5/22

C08J 5/22

H01M 8/02

H01M 8/10

1 O 1

C E Z

P

テーマコード (参考)

4 F 0 7 1

4 J 0 0 5

5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-207951 (P2003-207951)

(22) 出願日 平成15年8月19日(2003.8.19)

(31) 優先権主張番号 特願2003-102682 (P2003-102682)

(32) 優先日 平成15年4月7日(2003.4.7)

(33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都港区東新橋一丁目5番2号

(72) 発明者 石川 淳一

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化

学株式会社内

(72) 発明者 尾身 毅彦

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化

学株式会社内

(72) 発明者 藤山 聡子

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化

学株式会社内

(72) 発明者 鳥井田 昌弘

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化

学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロトン伝導性ブロック共重合体およびプロトン伝導膜

(57) 【要約】

【課題】耐水性、低吸水性、低メタノール透過性と高プロトン伝導性を有する燃料電池用のプロトン伝導性ブロック共重合体及びプロトン伝導膜を提供する。

【解決手段】プロトン伝導性ブロック共重合体は、下記式(1)のブロックと下記一般式(2)のブロックを有する。

[X<sup>1</sup>~X<sup>5</sup>の少なくとも1つがプロトン酸基で他はHまたはプロトン酸基、A<sup>1</sup>~A<sup>4</sup>は直接結合、-CH<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -O-, -SO<sub>2</sub>-又は-CO-, g, h, i, j, k, lは0又は1、芳香環の水素原子は、水素原子または、-C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub> (mは1~10の整数)、-Cl, -F, -CF<sub>3</sub>又は-CNである。]

【選択図】 なし

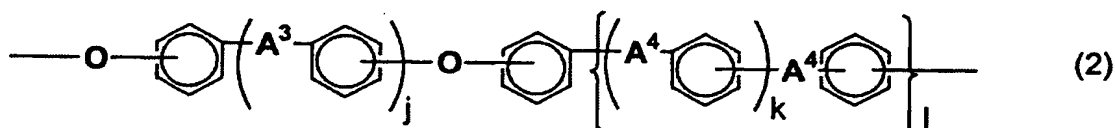
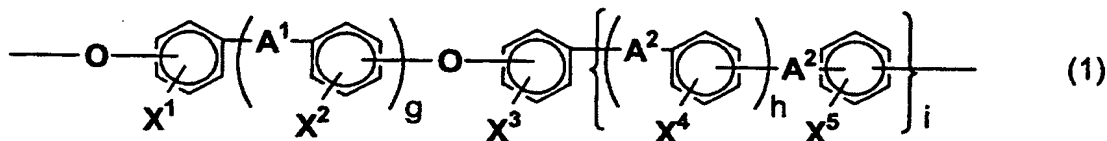
(2)

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

下記一般式(1)で表わされる繰り返し構造単位を有するブロックと、下記一般式(2)で表わされる繰り返し構造単位からなるブロックを有することを特徴とするプロトン伝導性ブロック共重合体。

## 【化1】



【式(1)および(2)中、X<sup>1</sup>~X<sup>5</sup>の少なくとも1つがプロトン酸基であり、他はそれぞれ独立してHまたはプロトン酸基であり、A<sup>1</sup>~A<sup>4</sup>はそれぞれ独立して直接結合、-CH<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -O-, -SO<sub>2</sub>-または-CO-であり、g, h, i, j, k, lはそれぞれ独立して0または1を示し、芳香環の水素原子は、水素原子、または-C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub> (mは1~10の整数)、-Cl, -F, -CF<sub>3</sub>または-CNである。]

## 【請求項2】

一般式(1)で表される繰り返し構造単位を有するブロックを有し、かつ、還元粘度(濃度0.5g/dl、35℃で測定)が0.05~1.2dl/gの範囲であるオリゴマーにより得られることを特徴とする請求項1に記載のプロトン伝導性ブロック共重合体。

## 【請求項3】

一般式(1)が、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>の少なくとも1つが-CO-であり、かつ芳香環の水素原子の少なくとも1つが-C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub> (mは1~10の整数)である請求項1または2に記載のプロトン伝導性ブロック共重合体。

## 【請求項4】

一般式(1)が、X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>はプロトン酸基、X<sup>3</sup>~X<sup>5</sup>はH、A<sup>1</sup>は-SO<sub>2</sub>-または-CO-、A<sup>2</sup>は直接結合、-CH<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -O-, -SO<sub>2</sub>-または-CO-であり、gは1、h及びiはそれぞれ独立して0または1である請求項1又は2に記載のプロトン伝導性ブロック共重合体。

## 【請求項5】

一般式(1)が、A<sup>1</sup>が-CO-であり、A<sup>1</sup>に直接結合しない芳香環の水素原子の少なくとも1つが-C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub> (mは1~10の整数)であることを特徴とする請求項4記載のプロトン伝導性ブロック共重合体。

## 【請求項6】

一般式(1)が、A<sup>1</sup>が-CO-であり、A<sup>2</sup>が-CH<sub>2</sub>-であることを特徴とする請求項4に記載のプロトン伝導性ブロック共重合体。

## 【請求項7】

プロトン伝導性ブロック共重合体のイオン交換基当量が300~2000g/molであり、かつ、吸水率が5~20wt%であることを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載のプロトン伝導性ブロック共重合体。

## 【請求項8】

プロトン酸基が、-C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>-SO<sub>3</sub>Y (nは0~10の整数、YはH, NaまたはKである。)であることを特徴とする請求項1~7のいずれかに記載のプロトン伝導性ブロック共重合体。

(3)

## 【請求項9】

プロトン伝導性ブロック共重合体が、光、熱又は電子線で架橋可能であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載のプロトン伝導性ブロック共重合体。

## 【請求項10】

請求項1～9のいずれかに記載のプロトン伝導性ブロック共重合体を架橋して得られるプロトン伝導性ブロック共重合体の架橋体。

## 【請求項11】

請求項1～10のいずれかに記載のプロトン伝導性ブロック共重合体又はその架橋体からなる直接メタノール型燃料電池用プロトン伝導膜。

## 【請求項12】

請求項1～10のいずれかに記載のプロトン伝導性ブロック共重合体を含んでなる燃料電池用プロトン伝導性結着剤。

## 【請求項13】

請求項11記載のプロトン伝導膜又は請求項12記載のプロトン伝導性結着剤を用いてなる直接メタノール型燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は水素、アルコールなどを燃料に用いる燃料電池などにおいて用いられるプロトン伝導材料の原料となるプロトン伝導性ブロック共重合体、および、それからなる直接メタノール型燃料電池において用いられるプロトン伝導膜に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

高分子電解質型燃料電池とは電解質としてプロトン伝導性高分子を用いる燃料電池で、水素やメタノールなどの燃料を酸素または空気を用いて電気化学的に酸化することにより、燃料の化学エネルギーを電気エネルギーに変換して取り出すものである。高分子電解質型燃料電池には、燃料として、ポンプ、配管などから供給される純水素を用いるタイプのほか、改質器によりガソリンやメタノールから水素を発生させて用いるタイプなどがある。また、燃料としてメタノール水溶液を用いて直接発電を行う直接メタノール型燃料電池(DMFC: Direct Methanol Fuel Cell)も開発されている。このDMFCは、水素を発生させるための改質器が不要なためシンプルでコンパクトなシステムが構成とすることができ、特に携帯機器用電源として注目されている。

## 【0003】

高分子電解質型燃料電池は、高分子電解質膜とこの両側に接触して配置される正極および負極から構成される。燃料の水素あるいはメタノールは負極において電気化学的に酸化されてプロトンと電子を生成する。このプロトンは高分子電解質膜内を、酸素が供給される正極に移動する。一方、負極で生成した電子は電池に接続された負荷を通り、正極に流れ、正極においてプロトンと電子が反応して水を生成する。そのため、電解質膜には高いプロトン伝導性が求められる。

## 【0004】

高いプロトン伝導性を有する高分子電解質膜としては、プロトン酸基含有フッ素系高分子膜が知られている。しかしながら、このプロトン酸基含有フッ素系高分子膜は、非常に高価格である、廃棄時に焼却するとフッ酸ガスが発生する、高温低湿度下ではプロトン伝導性が急激に低下するといった問題を有していた。また、このプロトン酸基含有フッ素系高分子膜はメタノールの透過性が高いため、DMFCの電解質膜として用いた場合、メタノールのクロスオーバーによる電圧低下や発電効率低下がおこるという問題も有していた。

## 【0005】

一方、プロトン酸基含有炭化水素系高分子を用いた非フッ素系の高分子電解質膜の開発も進められている。プロトン酸基含有炭化水素系高分子は低価格で製造できるほか、焼却時のハロゲン系ガスの発生もなく、高温低湿度下でのプロトン伝導性の低下も少ないことが

(4)

知られている。ただし、たとえばスルホン化ポリスチレンは、その主鎖構造が有する3級炭素がラジカルの攻撃を受けやすく、電池内で容易に $\alpha$ 位の水素を放出してしまうため、電池特性が経時的に悪化することが知られている。

【0006】

そのため、主鎖に脂肪族鎖を有さない、すなわち芳香族炭化水素系のプロトン酸基含有高分子が数多く開発されてきた（例えば、非特許文献1参照）。なかでも、スルホン化したポリエーテルエーテルケトンからなる膜は、耐熱性と化学的耐久性に優れ、高分子電解質として長時間の使用に耐えうることが報告されている（例えば、非特許文献2参照）。

【0007】

これらプロトン酸基含有芳香族炭化水素高分子膜のプロトン伝導性を高めるためには、プロトン酸基の導入量を増やす、すなわちイオン交換基当量を小さくすることが必要である。しかしながら、プロトン酸基の導入量を増やすと、同時に親水性が増し、吸水率が増加したり水溶性になることが知られている（例えば、特許文献1参照）。燃料電池は、燃料と酸素の反応により水を副生することから、水溶性の樹脂は燃料電池用の高分子電解質膜として用いることはできない。また、水溶性とならなくても、吸水性が高い場合には、膜の膨潤や強度の低下、吸水した水を介してのメタノールの負極から正極への透過などの問題を生じる。

【0008】

そこで、高分子電解質膜に架橋構造を導入することで、耐水性を向上、低吸水性する方法が開発されている。例えば、フリーデルクラフト反応により架橋したポリフェニレンオキサイド膜を、発煙硫酸を用いてスルホン化したプロトン酸基含有架橋樹脂膜が報告されている（例えば、特許文献2参照）。また、芳香環とクロロアルキル基のフリーデルクラフト反応を用いたプロトン酸基含有架橋樹脂膜（例えば、特許文献3参照）や、スルホン化ポリエーテルエーテルケトンの膜中のスルホン酸同士を脱硫酸縮合させ、スルホネート結合を形成させたプロトン酸基含有架橋樹脂膜（例えば、特許文献4参照）が報告されている。

また、クロロスルホン化ポリジフェニルメタンからなる膜のクロロスルホン酸の一部を熱分解して、スルホネート結合による架橋結合を生成したのち、残りのクロロスルホン酸を加水分解してスルホン酸とする方法（例えば、特許文献5参照）や、クロロスルホン化ポリエーテルエーテルケトンとジアミンを用いたスルホンアミド結合による架橋方法が報告されている（例えば、特許文献6参照）。

【0009】

しかしながら、これらの方法は、製膜時あるいは製膜後に架橋のための処理が必要である、硫酸、塩酸、塩素などの脱離を伴う架橋機構であるため膜表面と膜内部あるいは膜の裏面で架橋密度が異なる、厚膜化が困難である、膜にポイドができる、脱離した酸性ガスにより製造装置が腐食するなどの問題を有していた。

【0010】

一方、化学的な架橋反応を伴わない方法として、水溶性、吸水性を有するスルホン化樹脂と、水溶性、吸水性を有さない塩基性ポリマーとを混合し、塩形成させることにより耐水性を向上、低吸水性する方法が示されている（例えば、特許文献7参照）。しかしながら、塩形成は平衡反応であり、例えば、発電時に膜中を移動するプロトン酸により解離と再結合を繰り返すことから、スルホン化樹脂が徐々に溶出するといった問題を有していた。

【0011】

また、プロトン伝導性高分子を多孔質膜の空孔に充填することで、吸湿による物理的な膨張を押さえ込み吸水性を低下させる方法が開示されている（例えば、特許文献8参照）。しかしながら、これらの方法はプロトン伝導性高分子と多孔質膜との熱膨張率や吸湿膨張率の差から、界面の剥離が生じやすく、界面抵抗によるプロトン伝導性の低下や界面からのメタノールの透過が起こるため、信頼性の高い燃料電池を得難かった。

【0012】

以上のことから、架橋反応や塩形成を必要とすることなく、耐水性、低吸水性、低メタノール

(5)

ール透過性と高プロトン伝導性を長期にわたり両立し得る高分子電解質膜が求められていた。或いは、架橋反応しても、膜にポイドができる等不都合の無い高分子電解質膜が求められていた。

【0013】

【特許文献1】

特開平10-45913号公報

【特許文献2】

特開昭52-91788号公報

【特許文献3】

特開平02-248434号公報

【特許文献4】

特表2000-501223号公報

【特許文献5】

特開昭52-99982号公報

【特許文献6】

国際公開第99/61141号明細書

【特許文献7】

国際公開第00/66254号明細書

【特許文献8】

特開2002-358979号公報

【非特許文献1】

Macromol. Chem. Phys., 199, 1421-1426 (1998)

【非特許文献2】

本問格、第3回セパレーションサイエンス&テクノロジー研究会講座講演要旨集「高分子膜燃料電池の基礎と応用」p. 17 (1999)

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、燃料電池用、特に直接メタノール型燃料電池用のプロトン伝導性共重合体及びそれを用いた耐水性、低吸水性、低メタノール透過性と高プロトン伝導性を長期にわたり両立する高分子電解質膜を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0015】

すなわち本発明は、特定の繰り返し構造単位からなるブロック構造を有するプロトン酸基含有芳香族ポリエーテルブロック共重合体又はその架橋体、更にはそれらからなる高分子電解質膜及びプロトン伝導性結着剤に関する。

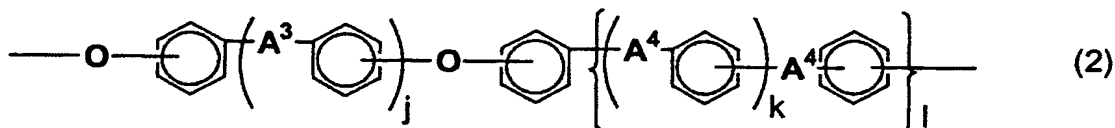
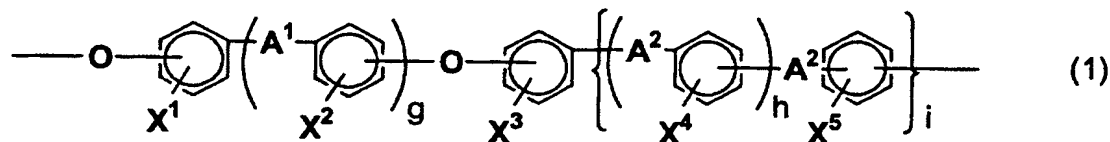
【発明の実施の形態】

【0016】

本発明のプロトン伝導性ブロック共重合体は、下記一般式(1)で表わされる繰り返し構造単位を有するブロックと、下記一般式(2)で表わされる繰り返し構造単位からなるブロックを有することを特徴とするプロトン伝導性ブロック共重合体である。

【化2】

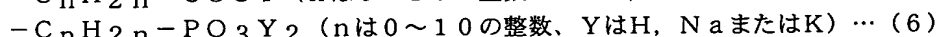
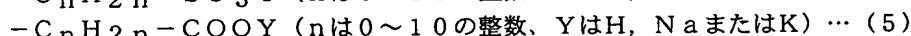
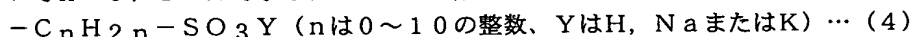
(6)



〔式(1)および(2)中、X<sup>1</sup>~X<sup>5</sup>の少なくとも1つがプロトン酸基であり、他はそれぞれ独立してHまたはプロトン酸基であり、A<sup>1</sup>~A<sup>4</sup>はそれぞれ独立して直接結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ または $-\text{CO}-$ であり、g、h、i、j、k、lはそれぞれ独立して0または1を示し、芳香環の水素原子は、水素原子、または $-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ (mは1~10の整数)、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{CF}_3$ または $-\text{CN}$ である。〕

【0017】

ここで、本発明におけるプロトン酸基とは、具体的には、下記式(4)~(6)で示されるスルホン酸基、カルボン酸基、ホスホン酸基などが挙げられる。中でも下記式(4)で示されるスルホン酸基が好ましく、下記式(4)においてn=0、Y=Hで示されるスルホン酸基が特に好ましい。



【0018】

本発明のプロトン伝導性ブロック共重合体は、一般式(1)で表される繰り返し構造単位を有するプロトン伝導を担うブロックと、一般式(2)で表される繰り返し構造単位からなる耐水性に優れ且つ吸水膨張の小さいブロックとからなる。本発明のプロトン伝導性ブロック共重合体は、それぞれのブロックが適度にミクロ相分離すると考えられ、その相間が同一分子で結合されているので、プロトン伝導を担うブロックによる水へ溶解あるいは吸水膨張が、耐水性に優れ且つ吸水膨張の小さいブロックにより抑制されと考えられる。その結果、プロトン伝導性ブロック共重合体はプロトン酸基の含有量が高く、高プロトン伝導性を有しながら、耐水性及び低吸水性に優れ、水とともに伝搬するメタノールの透過量も低く抑えることができると推定される。また、相間が同一分子で結合されていることによるため、温度や湿度の変化による膨張収縮の差が抑制され、膜に成形した場合にクラックの発生が抑えられる。

【0019】

なお、一般式(1)で表される繰り返し構造単位を有するプロトン伝導性ブロックと一般式(2)で表される繰り返し構造単位からなる耐水性に優れ吸水膨張の小さいブロックとの混合物は、2つのブロックの極性が極端に異なるためミクロ相分離構造を形成しがたく、相間が分子鎖で結合されていないためプロトン伝導性ブロックの水への溶解性や吸水膨張を抑制できず、膜に成形した場合に温度や湿度の変化による2つの相の膨張収縮度合の差により相界面にクラックが入る等の問題があり好ましくない。

【0020】

また、一般式(1)および(2)で表わされる繰り返し構造単位を有するランダム共重合体は、上記2つの構造単位がミクロ相分離せず単一相となると考えられるので、プロトン伝導を担う一般式(1)で表わされる繰り返し構造単位の割合が多くなると水への溶解性や吸水膨張が助長され、高プロトン伝導性と、耐水性及び低吸水性とを両立できない。

【0021】

本発明に係るプロトン伝導性ブロック共重合体のイオン交換基当量は300~2000g

(7)

／molであることが好ましく、500～1000g／molであることが特に好ましい。

【0022】

ここで、イオン交換基当量とは、プロトン酸基1モル当たりの樹脂重量で定義され、樹脂単位重量当たりのプロトン酸基のモル数の逆数を意味する。すなわち、一般式(1)で表わされる繰り返し構造単位を有するブロックの割合は、イオン交換基当量が小さいほど高く、イオン交換基当量が大きいほど低いことを示す。イオン交換基当量が小さすぎる場合には、一般式(2)で表わされる繰り返し構造単位からなるブロックの割合が少なすぎるため、該プロトン伝導性ブロック共重合体の耐水性、低吸水性が不十分となるおそれがある。イオン交換基当量が大きすぎる場合には、一般式(1)で表わされる繰り返し構造単位を有するブロックの割合が少なすぎるため、十分なプロトン伝導性を得ることができないおそれがある。

【0023】

本発明のプロトン伝導性ブロック共重合体の吸水率は5～20wt％であることが好ましい。ここで、吸水率は、乾燥したプロトン伝導性ブロック共重合体の、23℃24時間純水浸漬前後の重量増加率から求めることができる。本発明のプロトン伝導性ブロック共重合体は、同等のイオン交換基当量を有するランダム共重合体に比べ吸水膨張が小さく、吸水率が低い点で優れる。

【0024】

本発明の一般式(1)で表わされる繰り返し構造単位を有するブロックは、還元粘度(濃度0.5g／dl、35℃で測定)が好ましくは0.05～1.2dl／g、より好ましくは0.1～0.9dl／g、さらに好ましくは0.1～0.6dl／gであるオリゴマーにより得られることが好ましい。該オリゴマーの分子量が小さすぎる(還元粘度が小さすぎる)場合には、得られるプロトン伝導性ブロック共重合体の2つのブロックがミクロ相分離しないため好ましくない。一方、該オリゴマーの分子量が大きすぎる(還元粘度が大きすぎる)場合には2つのブロックが微細に相分離しがたく、一部の分子鎖が一般式(1)で表される繰り返し構造単位を有するブロックのみから形成され、それが水に溶出するなどの問題があり好ましくない。

【0025】

前記オリゴマーは、一般式(1)で表される繰り返し構造単位を有していれば、他の繰り返し構造単位を有していても良い。この場合、前記オリゴマーを構成する全繰り返し構造単位のうち一般式(1)で表される繰り返し構造単位の占める割合は、100～30モル％であることが好ましく、100～50モル％であることが特に好ましい。

【0026】

一般式(1)で表わされる繰り返し構造単位を有するブロックの割合が少ない場合には、プロトン伝導性が低くなり好ましくない。なお、他の繰り返し構造単位の好ましい例としては、一般式(2)で表される繰り返し構造単位が例示される。一般式(2)で表される繰り返し単位を共重合させて一般式(1)で表される繰り返し構造単位を有するブロックのイオン交換基当量を変えることにより、プロトン伝導性ブロック共重合体のプロトン伝導度、メタノール透過性、耐メタノール性等の特性を制御することができる。

【0027】

本発明に係る一般式(2)で表わされる繰り返し構造単位からなるブロックは、前記式(1)で表わされる繰り返し構造単位を有するブロックの水への溶解や吸水膨張を抑制するため、吸水性が低く且つ加水分解を受けにくい構造単位からなる。ここで、一般式(2)で表わされる繰り返し構造単位からなるブロックは、一般式(2)で表わされる2種類以上の繰り返し構造単位からなっても良い。該ブロックにエステル結合、カーボネート結合、アミド結合、イミド結合やプロトン酸基を含むと、加水分解や吸水による膨張を受けやすくなり、ブロック共重合体の水への溶解性、吸水性が高くなるため好ましくない。しかしプロトン伝導性ブロック共重合体の製膜等の加工性をより容易にするために、スルホン酸基を有する一般式(1)で表される繰り返し単位をブロックに、全繰り返し構造単



(8)

位に対してプロトン酸基として、例えばスルホン酸基を0.1～20モル%含んでも良い。

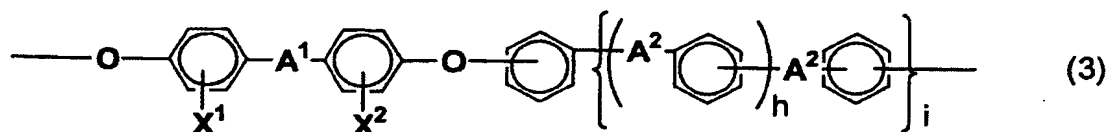
【0028】

本発明のプロトン伝導性ブロック共重合体は、芳香族ポリエーテル構造により構成され、熱水、酸、アルカリ、アルコールなどの加水分解を受けやすい連結基や耐熱性、耐ラジカル性が低い基を有さないため、燃料電池に用いた際に劣化や変性を起こすことがほとんどない。プロトン伝導性ブロック共重合体が、エステル結合、カーボネート結合、アミド結合、イミド結合や、耐熱性が低くラジカル攻撃を受けやすい $\alpha$ 水素を持つアルキレン結合、脂肪族エーテル結合などを有すると、熱水、酸、アルカリ、アルコールなどの加水分解を受けやすい燃料電池内で劣化するため好ましくない。

【0029】

本発明のプロトン伝導性ブロック共重合体は、一般式(1)で表される繰り返し構造単位が下記一般式(3)で表される繰り返し構造単位であることが特に好ましい。該プロトン伝導性ブロック共重合体のプロトン酸基は、電子吸引基である $-\text{SO}_2-$ または $-\text{CO}-$ に直接結合した芳香環に結合しており、他の芳香環に結合したプロトン酸基に比べ結合力が強く、分解、解離を受けにくいため特に好ましい。なお、既存の芳香族ポリエーテルを発煙硫酸などでスルホン化した場合には、電子吸引基である $-\text{SO}_2-$ または $-\text{CO}-$ が直接結合していない芳香環にスルホン酸基が導入されることが知られている。

【化3】



〔式(3)中、 $X^1$ および $X^2$ はプロトン酸基、 $A^1$ は $-\text{SO}_2-$ または $-\text{CO}-$ 、 $A^2$ は直接結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ または $-\text{CO}-$ であり、 $h$ 、 $i$ それぞれ独立して0または1を示し、芳香環の水素原子は、水素原子または、 $-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$  ( $m$ は1～10の整数)、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{CF}_3$ または $-\text{CN}$ である。〕

【0030】

本発明のプロトン伝導性ブロック共重合体の分子量に特に制限はないが、還元粘度(濃度0.5g/dl、35℃で測定)にして0.5～2.0dl/gの範囲が好ましく、0.7～1.5dl/gの範囲が特に好ましい。分子量が低すぎるとブロック共重合体の強度が低く、得られる膜が乾燥・吸湿時の収縮・膨張により割れる場合がある。また、分子量が高すぎるとブロック共重合体の溶剤への溶解が不十分となり、製膜等に支障を生じる場合がある。

【0031】

本発明のプロトン伝導性ブロック共重合体の製造方法に特に制限はないが、例えば、以下の公知の方法で合成することができる。

(A) プロトン酸基を有するモノマーと、プロトン酸基を有しないモノマーまたは有するモノマーとを縮重合して、一般式(1)で表される繰り返し構造単位からなるブロックを有するオリゴマーとする。そのオリゴマーと、一般式(2)で表される構造単位からなるブロックを有するモノマーまたはそのオリゴマーとを縮重合させてプロトン伝導性ブロック共重合体を得る方法。

(B) プロトン酸を有しないモノマーを縮重合して、一般式(2)で表される繰り返し構造単位を有するブロックからなるオリゴマーとする。そのオリゴマーと、一般式(1)で表される構造単位を有するブロックを有するモノマーまたはそのオリゴマーとを縮重合させてプロトン伝導性ブロック共重合体を得る方法。

(C) プロトン酸基を有しないモノマーを縮重合して前駆体オリゴマーとし、次にスルホン化等の方法で前駆体オリゴマーにプロトン酸基を導入して、一般式(1)で表される繰

(9)

り返し構造単位を有するブロックからなるオリゴマーとする。そのオリゴマーと、プロトン酸基を有しないモノマーまたはそのオリゴマーとを縮重合させてプロトン伝導性ブロック共重合体を得る方法。

(D) プロトン酸基が導入され易い構造単位からなるブロックと、プロトン酸基が導入され難い一般式(2)で表される繰り返し構造単位からなるブロックとを有する前駆体ブロック共重合体を合成する。この前駆体ブロック共重合体中の、プロトン酸基が導入され易い構造単位からなるブロックにのみスルホン化等の方法でプロトン酸基を導入して一般式(1)で表される繰り返し構造単位からなるブロックとし、プロトン伝導性ブロック共重合体を得る方法。

## 【0032】

本発明のプロトン伝導性ブロック共重合体の製造方法は、上記(A)の方法がプロトン伝導性ブロック共重合体のイオン交換基当量の制御が容易であるので好ましい。特にプロトン酸基を有するモノマーを重縮合して一般式(1)で表される繰り返し構造単位を有するオリゴマーとし、このオリゴマーと、プロトン酸基を有しないモノマーまたはオリゴマーとを反応させる方法がプロトン酸基を有するブロックの制御が容易であることより好ましい。

## 【0033】

本発明のプロトン伝導性ブロック共重合体の製造方法は、具体的には、プロトン酸基を有する芳香族ジハライド化合物と芳香族ジヒドロキシ化合物を、または、芳香族ジハライド化合物とプロトン酸基を有する芳香族ジヒドロキシ化合物を、あるいは、プロトン酸基を有する芳香族ジハライド化合物とプロトン酸基を有する芳香族ジヒドロキシ化合物を重縮合し、一般式(1)で表わされる繰り返し構造単位を有するプロトン酸基含有オリゴマーを合成する。得られたオリゴマーは、好ましくは35℃における還元粘度が0.05~1.2dl/gであり、オリゴマーの分子量は反応時間、反応温度、芳香族ジハライド化合物と芳香族ジヒドロキシ化合物の仕込み比等の一般的な方法により制御することができる。

## 【0034】

前記オリゴマーに、芳香族ジハライド化合物と芳香族ジヒドロキシ化合物を添加して重縮合して一般式(2)で表わされる繰り返し構造単位ブロックを形成させてブロック共重合体とするか、或いは、別途、芳香族ジハライド化合物と芳香族ジヒドロキシ化合物を重縮合して得られた一般式(2)で表わされる繰り返し構造単位からなるオリゴマーを添加して重縮合することによりブロック共重合体を得る。

## 【0035】

ここで、本発明に係るプロトン伝導性ブロック共重合体の製造において用いるモノマー類の代表的な具体例を以下に例示する。

芳香族ジハライド化合物としては、例えば、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、3,3'-ジフルオロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、3,3'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン、1,4-ジフルオロベンゼン、1,3-ジフルオロベンゼン、2,6-ジクロロベンゾニトリル、4,4'-ジフルオロビフェニル、3,3'-ジプロモ-4,4'-ジフルオロビフェニル、4,4'-ジフルオロジフェニルメタン、4,4'-ジクロロジフェニルメタン、4,4'-ジフルオロジフェニルエーテル、2,2-ビス(4-フルオロフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-クロロフェニル)プロパン、 $\alpha$ , $\alpha'$ -ビス(4-フルオロフェニル)-1,4-ジイソプロピルベンゼン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、3,3'-ジエチル-4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジクロロベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラメチル-5,5'-ジクロロベンゾフェノン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジクロロジフェニルスルホン、2,5-ジフルオロトルエン、2,5-ジフルオロエチルベンゼン、2,5-ジ

(10)

フルオロ-p-キシレンなどを挙げられ、単独あるいは2種以上を混合して用いることができる。

## 【0036】

芳香族ジヒドロキシ化合物としては、例えば、ハイドロキノン、レゾルシン、カテコール、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジメチルベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3-ジイソプロピルベンゼン、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、1, 4-ビス(4-ヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、3, 3-ジフルオロ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2-メチルハイドロキノン、2-エチルハイドロキノン、2-イソプロピルハイドロキノン、2-オクチルハイドロキノン、2, 3-ジメチルハイドロキノン、2, 3-ジエチルハイドロキノン、2, 5-ジメチルハイドロキノン、2, 5-ジエチルハイドロキノン、2, 5-ジイソプロピルハイドロキノン、2, 6-ジメチルハイドロキノン、2, 3, 5-トリメチルハイドロキノン、2, 3, 5, 6-テトラメチルハイドロキノン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-エチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-1, 3-ジイソプロピルベンゼンなどを挙げられ、単独あるいは2種以上を混合して用いることができる。

## 【0037】

プロトン酸基を有する芳香族ジハライド化合物としては、前記の芳香族ジハライド化合物のスルホン化物、アルキルスルホン化物のほか、2, 5-ジクロロ安息香酸、2, 5-ジフルオロ安息香酸、5, 5'-カルボニルビス(2-フルオロ安息香酸)、5, 5'-スルホニルビス(2-フルオロ安息香酸)、2, 5-ジクロロフェニルホスホン酸、5, 5'-カルボニルビス(2-フルオロベンゼンホスホン酸)およびそのアルカリ金属塩などを挙げるができる。

プロトン酸基を有する芳香族ジヒドロキシ化合物としては、前記の芳香族ジヒドロキシ化合物のスルホン化物、アルキルスルホン化物のほか、2, 5-ジヒドロキシ安息香酸、2, 5-ジヒドロキシテレフタル酸、5, 5'-メチレンジサリチル酸、5, 5'-チオジサリチル酸、2, 5-ジヒドロキシフェニルホスホン酸などのリン酸基を有する芳香族ジヒドロキシ化合物およびそのアルカリ金属塩などを挙げるができる。

## 【0038】

なお、芳香族ジハライド化合物及び芳香族ジヒドロキシ化合物のスルホン化物、アルキル

(11)

スルホン化合物は、前記芳香族ジハライド化合物及び前記芳香族ジヒドロキシ化合物を、発煙硫酸などの公知のスルホン化剤でスルホン化する等の方法 (Macromol. Chem. Phys., 199, 1421 (1998)) により得ることができる。

【0039】

本発明のプロトン伝導性ブロック共重合体の形態に特に制限はないが、用途に応じて、粉体、溶剤に溶解あるいは分散したワニス、該ワニスを塗布及び乾燥して得られる膜などの形態とすることができる。なお、該プロトン伝導性ブロック共重合体を溶剤に溶解あるいは分散したワニスとする場合には、その溶剤に特に制限はなく、例えば、水、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、ブタノールなどのアルコール類、トルエン、キシレンなどの炭化水素類、塩化メチル、塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素類、ジクロロエチルエーテル、1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルなどの脂肪酸エステル類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類のほか、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、炭酸ジメチルなどの非プロトン性極性溶剤類などを単独で、あるいは混合して使用できる。

【0040】

本発明のプロトン伝導性ブロック共重合体は、耐水性、低吸水性、低メタノール透過性と高プロトン伝導性を長期にわたり両立し得るので高分子電解質膜の材料として好適である。これは、一般式(1)で表される繰り返し構造単位を有するプロトン伝導を担うブロックと一般式(2)で表される繰り返し構造単位からなる耐水性に優れ吸水膨張の小さいブロックとが適度にミクロ相分離し、その相間が同一分子で結合されているため、プロトン伝導を担うブロックによる水への溶解性や吸水膨張が抑制され、界面の剥離もないと推定されることによる。また、燃料電池の発電と停止に伴う温度や湿度の変化によるプロトン酸基の脱離や膨張収縮によるクラックの発生が抑制される。

【0041】

本発明のプロトン伝導性ブロック共重合体は、プロトン伝導膜とすることができる。本発明のプロトン伝導膜は、本発明のプロトン伝導性ブロック共重合体からなり、自立膜のみならず、基材、電極膜や他のプロトン伝導膜等に密着した塗膜も含む。本発明のプロトン伝導膜の厚みに特に制限はないが、自立膜である場合には10~200 $\mu$ m、塗膜である場合には1~100 $\mu$ mであることが好ましい。

【0042】

本発明のプロトン伝導膜は、本発明のプロトン伝導性ブロック共重合体を含んでいればよく、電気導電性を有する導電材、水素の酸化反応、酸素の還元反応を促進する触媒などと複合化されていても良い。

【0043】

導電材としては、電気伝導性物質であればいずれのものでもよく、各種金属や炭素材料などが上げられる。例えば、アセチレンブラック等のカーボンブラック、活性炭および黒鉛等が挙げられ、これらは単独あるいは混合して、粉末状あるいはシート状で使用される。

【0044】

触媒としては、水素の酸化反応および酸素の還元反応を促進する金属であれば特に限定されないが、例えば鉛、鉄、マンガン、コバルト、クロム、ガリウム、バナジウム、タングステン、ルテニウム、イリジウム、パラジウム、白金、ロジウムまたはそれらの合金が挙げられる。

【0045】

本発明のプロトン伝導性ブロック共重合体は、プロトン伝導性結着剤として用いることができる。本発明のプロトン伝導性結着剤は、本発明のプロトン伝導性ブロック共重合体を含んでなり、粉体、塗膜として、あるいは、溶剤に溶解または懸濁したワニスとして、結着に供することができる。本発明のプロトン伝導性結着剤は、導電材料や触媒などの電極材料と混合して固めて電極とすることもできるし、電解質膜、電極およびセパレーターのそれぞれの間に挟んでつなぎ合わせるために用いることもできる。

(12)

## 【0046】

本発明のプロトン伝導性結着剤は、本発明のプロトン伝導性ブロック共重合体に他のイオン伝導性高分子材料を組合わせて用いることもできる。このような他のイオン伝導性高分子材料としては、従来公知のプロトン酸基含有フッ素系高分子、あるいは、従来公知のプロトン酸基含有炭化水素系高分子を用いることができる。

この場合、結着剤中のプロトン伝導性ブロック共重合体の組成比は5wt%以上とすることが好ましく、それにより電極材料や高分子などとの高い接着性を示す。

## 【0047】

さらに、本発明のプロトン伝導性ブロック共重合体は、その架橋体であっても良い。また本発明のプロトン伝導膜およびプロトン伝導性結着剤は、前記プロトン伝導性ブロック共重合体を架橋したものからなっても良い。本発明のプロトン伝導性ブロック共重合体は、一般式(1)で表される繰り返し構造単位を有するブロックを架橋させることにより、プロトン酸基を含むブロックの吸水による膨張をさらに抑制することができる、膜や結着剤とした場合にも同様の効果が得られるが好ましい。プロトン伝導性ブロック共重合体の架橋方法としては、プロトン酸基であるスルホン酸同士との脱硫縮合、芳香環とクロロアルキル基のフリーデルクラフト反応、クロロスルホン酸同士をスルホンアミド基を介して結合する架橋などが知られているが、架橋基がカルボニル基および芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基またはメチレン基である架橋は、以下の優位点を有するため好ましい。

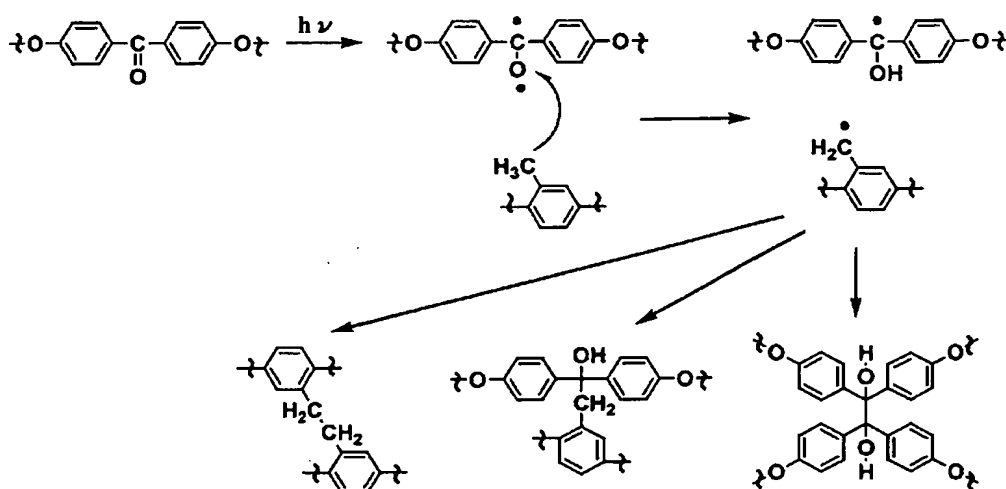
1. 架橋反応に伴う副生成物(脱離成分)がない。
2. プロトンブロック共重合体を構成する繰り返し単位1単位中にプロトン酸基、カルボニル基、アルキル基またはメチレン基をそれぞれ同時に1以上含有することができ、著しく高い架橋密度を得ることができる。
3. プロトン酸基が架橋反応に寄与しないため、架橋前後でのイオン交換基当量の変化がない。
4. 架橋基の導入および架橋反応操作が容易である。

## 【0048】

本発明のプロトン伝導性ブロック共重合体がカルボニル基と芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基またはメチレン基からなる架橋基を有する架橋性のプロトン伝導性ブロック共重合体である場合は光、電子線、熱により架橋させることができる。カルボニル基と芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基またはメチレン基の架橋機構について説明する。プロトン伝導性ブロック共重合体中のカルボニル基、および、プロトン伝導性ブロック共重合体中の芳香環に直接結合した炭素原子数1～10のアルキル基またはメチレン基は次のような形で架橋反応に関与していると推定される。下記反応式はアルキル基がメチル基の場合について示す。

## 【化4】

(13)



【0049】

上記反応式に示すように、紫外線照射、電子線照射や加熱処理などによるエネルギー供給により、ベンゾフェノン上にラジカルが発生し、これがメチル基から水素を引き抜く。引き続き、ベンジルラジカルの二量化、ベンジルラジカルとアルコール性炭素ラジカルカップリング反応、アルコール性炭素ラジカルの二量化のような反応が起こることで、プロトン伝導性ブロック共重合体同士の架橋が起こると推定される。本発明にかかる架橋は、得られたプロトン伝導性ブロック共重合体をそのまま架橋しても良いが、プロトン伝導膜またはプロトン伝導性結着剤の形状に加工したものを架橋しても良い。

【0050】

本発明にかかる架橋のうち、光による架橋を行う場合には、用いる光源としては、特に限定されないが、通常、紫外線、可視の範囲の光を照射できるものを用いる。具体的には、低圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプなどが挙げられる。また、照射線量は光の波長、照射されるプロトン伝導性ブロック共重合体の構造、プロトン伝導性ブロック共重合体の含有量、架橋温度、プロトン伝導膜の膜厚などにより異なるが、通常、500～100000mJ/cm<sup>2</sup>、好ましくは1000～30000mJ/cm<sup>2</sup>である。本発明にかかる架橋はプロトン伝導膜を製膜したり、プロトン伝導性結着剤により電極材料、高分子膜又はセパレータを接合する際に同時に光照射を行うことで架橋させることもできる。

【0051】

本発明にかかる架橋のうち、熱による架橋を行う場合には、その熱供給方法は特に限定されないが、通常のオープンなどにより行うことができる。加熱時の温度または時間は、加熱するプロトン伝導性ブロック共重合体の構造およびプロトン伝導膜膜厚により異なるが、通常、120～300℃、好ましくは150～250℃で、0.1～180分間、好ましくは1～60分間である。熱架橋を200℃以下で行う場合は公知のラジカル発生剤を添加することができる。例えば公知のラジカル発生剤としてはジクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等の過酸化化合物や2,2'-アゾビスイソブチロニトリル等なジアゾ化合物が挙げられる。

【0052】

本発明にかかる熱による架橋は、プロトン伝導膜を製膜したり、プロトン伝導性結着剤により電極材料、高分子膜又はセパレータを接合する際に同時に、その熱により架橋させることもできる。

【0053】

本発明の燃料電池は、前記プロトン伝導膜またはプロトン伝導性結着剤を用いてなり、好ましくは直接メタノール型燃料電池である。本発明の燃料電池は、膜の溶解、樹脂の溶出やプロトン酸基の脱離、燃料のクロスオーバーによる出力低下が生じにくく、プロトン伝

(14)

導性の低下やメタノール透過量の増加による発電効率の低下がおこりにくい。そのため、高効率で信頼性に優れる。

【0054】

【実施例】

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれにより何ら制限されるものではない。

【0055】

実施例中の各種試験の試験方法は次に示すとおりである。

(i) 還元粘度 ( $\eta_{inh}$ )

プロトン伝導性ブロック共重合体またはそのオリゴマー0.50gをジメチルスルホキシド100mlに加熱溶解したのち、35℃においてウベローデ粘度計で測定した。

(ii) イオン交換基当量

プロトン伝導性ブロック共重合体またはプロトン伝導膜を密閉できるガラス容器中に精秤し、そこに過剰量の塩化カルシウム水溶液を添加して一晩攪拌した。系内に発生した塩化水素を0.1N水酸化ナトリウム標準水溶液にてフェノールフタレイン指示薬を用いて滴定し、計算した。

(iii) 吸水率

窒素通風下120℃12時間乾燥したプロトン伝導性ブロック共重合体またはプロトン伝導膜を、23℃純水に24時間浸漬し、その重量変化より算出した。(iv) イオン伝導度 (90℃、膜厚方向)

1M硫酸で湿潤したサンプルフィルムを、1cm<sup>2</sup>の空孔を有する100μm厚PETフィルムの片面に白金電極を貼った測定用セル2個で挟み、空孔を1M硫酸水で満たした。これを90℃の恒温槽内に設置してその抵抗値を測定した。サンプルフィルムを挟まなかった場合の抵抗値との差から、サンプルフィルム単体の抵抗値を求め、イオン伝導度 (90℃、膜厚方向) を算出した。なお、イオン伝導度の計算に必要な膜厚は乾燥状態でマイクロメータを用いて測定した。

(v) メタノール透過性

室温にて蒸留水と、1mol/Lメタノール水溶液を、直径23mmφのプロトン伝導膜を介して接し、3時間までの蒸留水側のメタノール濃度変化をガスクロにて測定した。得られたメタノール濃度増加直線の傾きより、膜厚50μmでのメタノール透過性を計算した。

(vi) 光架橋

メタルハライドランプを用いて片面7000mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線照射をプロトン伝導性ブロック共重合体からなる膜 (フィルム) の両面に行い、光架橋させた。

【0056】

【実施例1】

窒素導入管、温度計、トルエンで満たした分液器を備えた冷却器、及び攪拌装置を備えたフラスコに、3,3'-カルボニルビス (6-フルオロベンゼンスルホン酸ナトリウム) (以下DSDFBPと略す) 42.23g (0.10mol)、ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) メタン25.63g (0.10mol) および無水炭酸カリウム16.59g (0.12mol) を精秤した。これにジメチルスルホキシド255.5gおよびトルエン31.9gを加え、窒素ガスを通じ攪拌しながら、141℃まで2時間かけて昇温した後、8時間反応を行った。反応はトルエン還流下に行い、留出する水は分液器により分液回収した。冷却後、反応物の一部をサンプリングし、ジメチルスルホキシド (以下DMSOと略す) で希釈、その上澄みをメタノールに排出してオリゴマーを析出させ、アセトンで洗浄したのち、窒素通風下150℃4時間乾燥してオリゴマーを得た。得られたオリゴマーの還元粘度は0.13dl/g (DMSO)、ガラス転移温度は250℃以上 (250℃までの測定で未検出) であった。

【0057】

前記反応物に、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン (以下DFBPと略す) 21.82

(15)

g (0.10mol)、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン25.63g (0.10mol)、無水炭酸カリウム16.59g (0.12mol)、ジメチルアセトアミド173.8gおよびトルエン15.8gを添加し、窒素ガスを通じ攪拌しながら、157℃まで2時間かけて昇温した後、8時間反応を行った。

【0058】

得られた粘稠な反応物をジメチルアセトアミド600gで希釈した後、セライト濾過により副生する塩を除去した。このポリマー溶液を、メタノール10Lに排出し、析出したポリマーを濾集、アセトンで洗浄した後、150℃4時間乾燥してプロトン酸基(スルホン酸ナトリウム基)を有するブロック共重合体99.5g(収率93%)を得た。得られたブロック共重合体の還元粘度は1.21dl/g(ジメチルアセトアミド)、ガラス転移温度は220℃であった。

【0059】

得られたブロック共重合体4gをDMSO-ジメチルアセトアミド(1/1、wt/wt)混合液36gに加熱溶解し、ポリマー濃度10%の若干濁ったワニスを得た。得られたワニスを、スパーサーを有するブレードを用いてガラス基板上にキャストし、窒素通風下室温から200℃まで2時間かけて昇温乾燥し、厚さ50μmの若干濁ったフィルムを得た。得られたフィルムを2N硫酸水溶液および純水に1日づつ浸漬してスルホン酸ナトリウム基のプロトン交換を行い、フリーのスルホン酸基を有するフィルムを得た。このフィルムのイオン交換基当量は510g/mol、吸水率は12%、イオン伝導度は0.14S/cm、メタノール透過性は0.4μmol/cm<sup>2</sup>・minであった。

【0060】

(実施例2)

トルエン31.9gの代わりにトルエン30.0gを用いた他は実施例1と同様にして還元粘度は0.35dl/g(DMSO)、ガラス転移温度250℃以上(250℃までの測定で未検出)のオリゴマーを得た。なお、オリゴマー化時の反応温度は152℃であった。

【0061】

トルエン15.8gの代わりにトルエン17.7gを用いた他は、実施例1と同様にして反応物にモノマー類を添加、8時間の反応を行い、還元粘度1.06dl/g(ジメチルアセトアミドで測定)、ガラス転移温度223℃のブロック共重合体97.2g(収率91%)を得た。

【0062】

得られたブロック共重合体を用い、実施例1と同様にしてフリーのスルホン酸基を有する濁ったフィルムを得た。得られたフィルムのイオン交換基当量は520g/mol、吸水率は18%、イオン伝導度は0.16S/cm、メタノール透過性は0.9μmol/cm<sup>2</sup>・minであった。

【0063】

(比較例1)

窒素導入管、温度計、トルエンで満たした分液器を備えた冷却器、及び攪拌装置を備えたフラスコに、DSDFBP 42.23g (0.10mol)およびDFBP 21.82g (0.10mol)、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン51.27g (0.20mol)および無水炭酸カリウム33.17g (0.24mol)を精秤した。これにDMSO 429.3gおよびトルエン47.7gを加え、窒素ガスを通じ攪拌しながら、176℃まで2時間かけて昇温した後、10時間反応を行った。反応はトルエン還流下に行い、留出する水は分液器により分液回収した。

【0064】

得られた粘稠な反応物をDMSO 600gで希釈した後、セライト濾過により副生する塩を除去した。このポリマー溶液を、メタノール10Lに排出し、析出したポリマーを濾集、アセトンで洗浄した後、150℃4時間乾燥してプロトン酸基(スルホン酸ナトリウム基)を有するランダム共重合体112.1g(収率88%)を得た。得られたランダム共



(16)

重合体の還元粘度は0.91 dl/g (DMSO)、ガラス転移温度は250℃以上(250℃までの測定で未検出)であった。

【0065】

得られたランダム共重合体を用い、実施例1と同様にしてフリーのスルホン酸基を有する均質で透明なフィルムを得た。このフィルムのイオン交換基当量は510 g/mol、吸水率は54%、イオン伝導度は0.24 S/cm、メタノール透過性は5.0 μmol/cm<sup>2</sup>・minであった。

【0066】

(比較例2)

DSDFBP 42.23 g (0.10 mol)、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン 25.63 g (0.10 mol)、無水炭酸カリウム 16.59 g (0.12 mol)、DMSO 255.4 g およびトルエン 28.4 g を用いた他は比較例1と同様にして、プロトン酸基(スルホン酸ナトリウム基)を有するホモポリマー 57.0 g (収率89%)を得た。得られたプロトン酸基(スルホン酸ナトリウム基)を有するホモポリマーの還元粘度は0.83 dl/g (DMSO)、ガラス転移温度は250℃以上(250℃までの測定で未検出)であった。

【0067】

別にDFBP 21.82 g (0.10 mol)、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン 25.63 g (0.10 mol)、無水炭酸カリウム 16.59 g (0.12 mol)、DMSO 86.9 g、ジメチルアセトアミド 86.9 g およびトルエン 19.3 g を用いた他は比較例1と同様にして、ポリアリールエーテルケトンホモポリマー 40.7 g (収率94%)を得た。なお、反応時の反応温度は155℃であった。得られたポリアリールエーテルケトンホモポリマーの還元粘度は0.65 dl/g (ジメチルアセトアミド)、ガラス転移温度は217℃であった。

【0068】

上記のプロトン酸基(スルホン酸ナトリウム基)を有するホモポリマー 5.7 g をDMSO 51.3 g に加熱溶解し、ポリマー濃度10%の透明なワニスを得た。別に、上記のポリアリールエーテルケトンホモポリマー 4.1 g をジメチルアセトアミド 36.6 g に加熱溶解し、ポリマー濃度10%の透明なワニスを得た。これら2種のワニスを混合し、ポリマー濃度10%の濁ったワニスを得た。得られたワニスをスプレーを有するブレードを用いてガラス基板上にキャストし、窒素通風下室温から200℃まで2時間かけて昇温乾燥し、厚さ45~55 μmの凹凸のあるフィルムを得た。

【0069】

得られたフィルムを2N硫酸水溶液および純水に1日づつ浸漬してスルホン酸ナトリウム基のプロトン交換を行い、フリーのスルホン酸基を有するフィルムを得た。このフィルムのイオン交換基当量は540 g/mol、吸水率は39%、イオン伝導度は0.20 S/cm、メタノール透過性は4.6 μmol/cm<sup>2</sup>・minであった。

【0070】

(実施例3)

3,3'-スルホニルビス(6-クロロベンゼンスルホン酸ナトリウム) 49.13 g (0.10 mol)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル 20.48 g (0.11 mol)、無水炭酸カリウム 16.59 g (0.12 mol)、ジメチルアセトアミド 241.8 g およびトルエン 26.9 g を用いた他は実施例1と同様にして還元粘度は0.17 dl/g (ジメチルアセトアミド)、ガラス転移温度は250℃以上(250℃までの測定で未検出)のオリゴマーを得た。なお、オリゴマー化時の反応温度は152℃であった。

【0071】

この反応物に添加するものとして、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン 28.72 g (0.10 mol)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル 16.76 g (0.09 mol)、無水炭酸カリウム 16.59 g (0.12 mol)、ジメチルアセトアミド 160.2 g およびトルエン 17.8 g を用いた他は実施例1と同様に8時間の反応を行い、還元

(17)

粘度  $1.30 \text{ dl/g}$  (ジメチルアセトアミド)、ガラス転移温度  $229^\circ\text{C}$  のブロック共重合体  $93.3 \text{ g}$  (収率  $93\%$ ) を得た。なお、反応時の温度は  $153^\circ\text{C}$  であった。

【0072】

得られたブロック共重合体を用い、実施例 1 と同様にしてフリーのスルホン酸基を有する濁ったフィルムを得た。得られたフィルムのイオン交換基当量は  $495 \text{ g/mol}$ 、吸水率は  $18\%$ 、イオン伝導度は  $0.16 \text{ S/cm}$ 、メタノール透過性は  $1.1 \mu\text{mol/cm}^2 \cdot \text{min}$  であった。

【0073】

(実施例 4)

窒素導入管、温度計、トルエンで満たした分液器を備えた冷却器、及び攪拌装置を備えたフラスコに、D S D F B P  $14.78 \text{ g}$  ( $0.035 \text{ mol}$ )、ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) メタン (以下 TM-BPF と略す)  $8.97 \text{ g}$  ( $0.035 \text{ mol}$ ) および無水炭酸カリウム  $6.05 \text{ g}$  ( $0.044 \text{ mol}$ ) を精秤した。これにジメチルスルホキシド (以下 DMSO と略す)  $90 \text{ g}$  およびトルエン  $38 \text{ g}$  を加え、窒素ガスを通じ攪拌しながら、 $135^\circ\text{C}$  まで 30 分かけて昇温した後、12 時間反応を行った。反応はトルエン還留下に行い、留出する水は分液器により分液回収した。冷却後、反応物の一部をサンプリングし、実施例 1 と同様にしてオリゴマーの還元粘度を測定したところ  $0.25 \text{ dl/g}$  (DMSO) であった。

【0074】

前記反応物に、DFBP  $14.18 \text{ g}$  ( $0.065 \text{ mol}$ )、TM-BPF  $16.66 \text{ g}$  ( $0.065 \text{ mol}$ )、無水炭酸カリウム  $11.23 \text{ g}$  ( $0.081 \text{ mol}$ )、DMSO  $113 \text{ g}$  およびトルエン  $48 \text{ g}$  を添加し、窒素ガスを通じ攪拌しながら、 $135^\circ\text{C}$  まで 30 分間かけて昇温した後、12 時間反応を行い、更にトルエンを留去して  $160^\circ\text{C}$  で 6 時間反応を行った。

【0075】

得られた粘稠な反応物を DMSO  $72 \text{ g}$  および N-メチル-2-ピロリドン (以下 NMP と略す)  $100 \text{ g}$  で希釈した後、セライト濾過により副生塩および未反応炭酸カリウムを除去した。このポリマー溶液を、ロータリーエバポレーターで濃縮後、ホモミキサーを用いてアセトンに排出し、析出したポリマーを濾集、アセトンで洗浄した後、 $150^\circ\text{C}$  4 時間乾燥してプロトン酸基 (スルホン酸ナトリウム基) を有するブロック共重合体  $34.45 \text{ g}$  (収率  $68\%$ ) を得た。得られたブロック共重合体の還元粘度は  $1.24 \text{ dl/g}$  (NMP)、ガラス転移温度は  $210^\circ\text{C}$  であった。

【0076】

得られたブロック共重合体  $2.00 \text{ g}$  を NMP  $10.0 \text{ g}$  に加熱溶解し、ポリマー濃度約  $17 \text{ wt}\%$  のワニスを得た。得られたワニスを、スパーサーを有するブレードを用いてガラス基板上にキャストし、窒素通風下室温から  $200^\circ\text{C}$  まで 4 時間かけて昇温後  $200^\circ\text{C}$  で 4 時間保持し、厚さ  $50 \mu\text{m}$  の若干濁ったフィルムを得た。得られたフィルムを (vi) 記載の方法で光架橋した後、実施例 1 と同様にしてフリーのスルホン酸基を有するフィルムを得た。このフィルムのイオン交換基当量は  $710 \text{ g/mol}$ 、吸水率は  $10\%$ 、イオン伝導度は  $0.12 \text{ S/cm}$ 、メタノール透過性は  $0.3 \mu\text{mol/cm}^2 \cdot \text{min}$  であった。

【0077】

(実施例 5)

反応時間を 16 時間とした他は実施例 4 と同様にして D S D F B P と TM-BPF よりオリゴマーを合成した。 $\eta$  は  $0.58 \text{ dl/g}$  であった。

【0078】

DFBP の代わりに、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン  $18.67 \text{ g}$  ( $0.065 \text{ mol}$ )、TM-BPF の代わりに 4, 4'-ジヒドロキシビフェニル  $12.10 \text{ g}$  ( $0.065 \text{ mol}$ ) を使用し、他は実施例 4 と同様にしてブロック共重合体を重合した。収量は  $42.9 \text{ g}$  (収率  $89\%$ )、還元粘度は  $1.30 \text{ dl/g}$  (NMP)、ガラス転移

(18)

温度は225℃であった。

【0079】

実施例4と同様にして得られたブロック共重合体2.0gをNMP8.0gとDMSO0.5gの混合溶剤に加熱溶解し、ポリマー濃度19%のワニスを得た。得られたワニスを、スパーサーを有するブレードを用いてガラス基板上にキャストし、窒素通風下室温から200℃まで4時間かけて昇温後200℃で4時間保持し、厚さ50μmの若干濁ったフィルムを得た。得られたフィルムを(vi)記載の方法で光架橋した後、実施例1と同様にしてフリーのスルホン酸基を有するフィルムを得た。このフィルムのイオン交換基当量は680g/mol、吸水率は13wt%、イオン伝導度は0.13S/cm、メタノール透過性は0.6μmol/cm<sup>2</sup>・minであった。

【0080】

【発明の効果】

本発明により、耐水性、低吸水性、低メタノール透過性と高プロトン伝導性を有するプロトン酸基含有芳香族ポリエーテルブロック共重合体が提供される。該共重合体から得られる高分子電解質膜は、耐水性、低吸水性、低メタノール透過性と高プロトン伝導性を長期にわたり両立し、燃料電池用、特に直接メタノール型燃料電池用の高分子電解質膜として好適である。

(19)

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

F I

テーマコード (参考)

C 0 8 L 71:00

Y

(72) 発明者 竹田 幸司

千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

(72) 発明者 黒木 貴志

千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

(72) 発明者 玉井 正司

千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

F ターム (参考) 4F071 AA51 AH15 FA05 FB01 FC01

4J005 AA00 BA00

5H026 AA06 AA08 CX05 CX07 EE18 HH00